

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-57234
(P2001-57234A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 0 3
4/58		4/58	5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-232211

(22) 出願日 平成11年8月19日 (1999.8.19)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 桧原 昭男

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

(74) 代理人 100075524

弁理士 中嶋 重光 (外1名)

Fターム(参考) 5H003 AA03 AA04 BA07 BB01 BB12
BD00 BD04

5H029 AJ04 AJ05 AK02 AK03 AK05
AK16 AL06 AL07 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 CJ08 CJ16
CJ28 EJ11 HJ01 HJ17

(54) 【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池の高温保存特性を改良した非水電解液、またその非水電解液を使用して電池寿命を向上した二次電池を提供すること。

【解決手段】 非水溶媒とリチウム塩とを含む非水電解液であって、その非水電解液の漏れ電流値を天然黒鉛1mg当たり0.25μA以下とした。そのような非水電解液は、非水溶媒として環状および／または鎖状炭酸エステルにジビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、イソシアヌル酸トリ(カルボキシエチル)のような電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる添加剤を配合した混合溶媒を用いることによって得ることができる。また、リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる炭素材料の負極、正極、および前記の非水電解液から構成された二次電池である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】非水溶媒とリチウム塩とを含む非水電解液であって、その非水電解液は次の測定方法で求められる漏れ電流値が天然黒鉛1mg当たり0.25 μ A以下であることを特徴とする非水電解液。

〔漏れ電流値の測定方法〕天然黒鉛を活物質とする電極、および金属リチウムを活物質とする他方の電極とから構成される電気化学素子中に、非水電解液を天然黒鉛1gに対して3gを介在させ、この素子に60℃で0.01Vを印加し、電圧印加開始から25時間後に流れる電流値を測定して漏れ電流値とする。

【請求項2】前記の非水溶媒が、環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルと、電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物とからなることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液。

【請求項3】前記の非水溶媒が、環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステル95～99.99重量%と、電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物0.01～5重量%とからなることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解液。

【請求項4】前記の電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物が、ジビニルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、無水フタル酸、フェニレンジ（メチルカーボネート）、ジビニルスルホン、イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、およびイソシアヌル酸トリ（アクリロイロキシエチル）からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項2または3に記載の非水電解液。

【請求項5】リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる炭素材料からなる負極と、正極と、前記請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の技術分野】本発明は、非水電解液および非水電解液二次電池に関し、より詳細には、電池寿命を向上させた非水電解液およびそれを用いた二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】非水電解液を用いた電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を有しており、また貯蔵性などの信頼性も高いことから、民生用電子機器の電源として広く用いられている。中でも、このような非水電解液を用いた二次電池の代表的存在は、リチウムイオン二次電池である。

【0003】そのリチウムイオン二次電池に使われる電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの高誘電率を有するカーボネート化合物を溶媒とし、あるいはジエチルカーボネートなどの低粘度カーボネート化合物との混合溶媒とし、それにLiB

F₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、Li₂SiF₆などの電解質を溶解した溶液が多用されている。

【0004】また、リチウムイオン二次電池の負極としては、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料が主に用いられており、具体的には黒鉛質炭素材料と非晶質炭素材料とに分類されている。黒鉛質炭素材料は、その（002）面の面間隔が0.34nm以下の高結晶性材料であって、非晶質炭素材料は、（002）面の面間隔が0.34nmを越える材料である。黒鉛質炭素材料を使用したリチウムイオン電池は、充放電電圧の変化が小さい、比重が大きいため体積当たりの放電容量が大きいなどの利点を有しており、一方非晶質炭素材料を使用したリチウムイオン電池は、重量当たりの放電容量が大きい、充放電サイクル特性に優れるといった利点がある。

【0005】このような電解液と負極とを使用した電池では、初回充電時に溶媒の還元分解反応がおこり易く、その時の充放電効率が低下しがちである。特に、黒鉛などの高結晶性炭素材料を負極に使用し、非水溶媒としてプロピレンカーボネートやブチレンカーボネートを用いると、充電時に溶媒の還元分解反応が激しく起こり、リチウムイオンの黒鉛への挿入反応がほとんど進行しないことがある。

【0006】このために、非水溶媒として常温では固体であるが、還元分解反応が継続的に起こりにくいエチレンカーボネートをプロピレンカーボネートに混合したり、電解液中のプロピレンカーボネートの含有量を制限する等の処方がとられている。それによって非水溶媒の還元分解反応が抑えられ、初回充放電時の充放電効率の改良が図られてきた。しかし、高温保存や充放電サイクルを繰り返した場合に起こりやすい、微少な還元分解反応に起因すると思われる電池寿命の低下に対しても対策が求められている。

【0007】電池の高温保存特性や充放電サイクル特性を向上させる方法として、電解質に各種の添加剤を加える方法が提案されている。一般に、電極上での電解液の電気分解反応量は非常に微少であるのに対して、電気分解反応と同時に並列して起こる電極への充放電反応量は非常に大きいので、電気分解反応による分解電流は充放電反応電流に埋もれてしまい、電気化学的安定性を評価するサイクリックボルタメトリー等の通常の方法では、電極上での微少な電気分解反応を正確に測定することはできない。従って、どのような種類の添加剤がいかなる作用で電極上の微少な電気分解反応を抑制し、電池の高温保存特性や充放電サイクル特性を向上させるのか、未だ何も知られていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、電池の高温保存特性等を改良した非水電解液を提供すること、およびその非水電解液を使用して電池寿命を向上さ

せた二次電池の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、非水溶媒とリチウム塩とを含む非水電解液であって、その非水電解液は次の測定方法で求められる漏れ電流値が天然黒鉛 1mg 当たり 0.25 μ A 以下である非水電解液に関する。

【0010】[漏れ電流値の測定方法]天然黒鉛を活物質とする電極、金属リチウムを活物質とする他方の電極とから構成される電気化学素子中に、非水電解液を天然黒鉛 1g に対して 3g を介在させ、この素子に 60℃で 0.01V を印加し、電圧印加開始から 25 時間後に流れる電流値を測定し、その値を漏れ電流値とする。

【0011】前記の非水溶媒としては、環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルと、ジビニルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、無水フタル酸、フェニレンジ（メチルカーボネート）、ジビニルスルホン、イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、イソシアヌル酸トリ（アクリロイロキシエチル）のような電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物とから構成されていることが好ましい。また、電解液に溶解するリチウム塩としては、LiPF₆、LiBF₄等が望ましく、その濃度は 0.1～3（モル／l）の範囲が好ましい。

【0012】また本発明は、リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる炭素材料からなる負極と、正極と、前記の非水電解液とを含む非水電解液二次電池に関するものである。

【0013】

【発明の具体的説明】次に本発明に係わる非水電解液およびそれを用いた二次電池の各構成について具体的に説明する。

【0014】非 水 電 解 液

本発明に係わる非水電解液は、非水溶媒と電解質としてのリチウム塩とを含有する電解液であって、この非水電解液を後述する方法で測定した時に観測される漏れ電流値が、天然黒鉛 1mg 当たり 0.25 μ A 以下、好ましくは 0.20 μ A 以下、より好ましくは 0.15 μ A 以下であることが望ましい。

【0015】正極と負極と非水電解液とからなる電気化学素子に一定電圧を印加した時に流れる電流は、電気化学素子の充放電反応に消費される電流と、電極上での非水溶媒の電気分解に消費される電流に大別されるが、電気化学素子に一定電圧を印加しつづける時間を長くとすると、充放電に消費される電流値は徐々に小さくなり、近似的に 0 に近づく。従って、一定時間、一定電圧を印加しつづけた後に測定される電流値は、電極上での非水溶媒の電気分解に消費される電流値にほぼ相当してくる。

【0016】従って、前記した電流値は、電池中での充放電電流が近似的に 0 に近づいた時の値であって、その

電流値が 0.25 μ A/mg 以下であると、電池中での非水溶媒の分解が抑制され、かつ電池特性に悪影響を与える余分な副反応が起こりにくくなっており、その結果電池の高温保存特性や充放電サイクル特性などが改良され、電池寿命が向上する。それ故に、このような非水電解液は一次電池、二次電池用の電解液として好適である。この明細書では、この電流値を以降「漏れ電流値」と呼ぶ。

【0017】漏れ電流値は、次に記す装置を用いて測定される。すなわち、電気化学素子を構成する一方の電極として、天然黒鉛を活物質とする電極を用意する。天然黒鉛としては、例えば中越黒鉛製造所製の商品名 LF-18A が使用でき、そしてその天然黒鉛量は 15mg 以上とし、電極の目付け量は 10～15mg/cm²程度とする。なお使用する天然黒鉛は、表面処理を施したものは適切ではなく、また電気化学セルとして 2 週間以上の長期保存をしたり、20 サイクル以上充放電操作を繰り返したり、高温保存テストを行ったものから再使用することも適切ではない。

【0018】もう一方の電極として、金属リチウムを活物質とする電極を用意する。両電極との間には、非水電解液を含浸させた電気絶縁性の多孔膜を介在させると、測定用の電気化学素子が出来上がる。非水電解液には、電解質である LiPF₆ が非水溶媒に 0.5～2、好ましくは 0.7～1.5（モル／l）の濃度で溶解している。ここで、電極と非水電解液との重量比率は、天然黒鉛 1 に対して非水電解液 2～4 とする。

【0019】このようにして製作された電気化学素子に、予めエージングしてから、60℃で 0.01V を印加し、25 時間印加を継続する。印加と共にこの電気化学素子に流れる電流値、すなわち漏れ電流値は、図 3 にその一例を示したように徐々に減少し、15 時間を越えるとほぼ一定値になる。従って、漏れ電流の測定は、60℃で 0.01V を印加し、印加開始から 25 時間後の測定値を求め、その測定値（ μ A）を天然黒鉛 1mg 当たりの値に換算し、その換算値を漏れ電流値（ μ A/mg）とする。

【0020】非水電解液の構成

本発明に係わる非水電解液は、非水溶媒にリチウム塩を溶解させ、それが電解質として作用する電解液であって、使用される非水電解液は、前述の漏れ電流値が天然黒鉛 1mg 当たり 0.25 μ A 以下に測定されるものである。

【0021】電解質として使用可能なリチウム塩としては、LiF、LiCl、LiBr、LiI、Li₂SO₄、LiOH、LiSO₃CH₃、LiSO₃C₆H₄CH₃、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、Li₂SiF₆、LiC₄F₉SO₃、LiC₈F₁₇SO₃などのリチウム塩が挙げられる。

【0022】また、次の一般式で示されるリチウム塩も

使用することができる。LiOSO₂R₈、LiN(SO₂R₉)(SO₂R₁₀)、LiC(SO₂R₁₁)(SO₂R₁₂)(SO₂R₁₃)、LiN(SO₂OR₁₄)(SO₂OR₁₅)（ここで、R₈～R₁₅は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である）。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ、混合して使用してもよい。

【0023】これらの内、LiPF₆、LiBF₄、LiOSO₂R₈、LiN(SO₂R₉)(SO₂R₁₀)、LiC(SO₂R₁₁)(SO₂R₁₂)(SO₂R₁₃)、LiN(SO₂OR₁₄)(SO₂OR₁₅)が好ましく、さらには、LiPF₆、LiBF₄が最も好ましく使用される。

【0024】非水溶媒としては、炭酸エステルその他、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの鎖状カルボン酸エステル、リン酸トリメチルなどのリン酸エステル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル、テトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメチルホルムアミドなどのアミド、メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル、スルホランなどの環状スルホン、N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート、N-メチルピロリドンなどの環状アミド、N,N-ジメチルイミダゾリドンなどの環状ウレア等の溶媒や、これらの混合物を使用することができる。

【0025】これらの非水溶媒の中でも、電気化学的安定性の点から、炭酸エステルまたは鎖状カルボン酸エステルが望ましく、さらには、環状炭酸エステルや鎖状炭酸エステルであることが望ましい。環状炭酸エステルの例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートなどが挙げられる。

【0026】環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとは、両者を混合して使用することが望ましく、その時の混合割合は、重量%で表して、環状炭酸エステル：鎖状炭酸エステルが5：95～95：5、好ましくは20：80～60：40である。

【0027】また、本発明に係わる非水電解液には、前記の非水溶媒に加えて、溶媒に可溶性の少量の添加剤を混合することが望ましい。そのような添加剤としては、電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物であって、例えば、炭素-炭素二重結合のような多重結合を有する不飽和化合物や、イソシアヌル酸エステル

類のように分子内に複数の反応点を有する化合物等を好適に使用することができる。

【0028】具体例として、次の化合物を挙げることができる。

(a) ジビニルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、アクリロイロキシメチルエチレンカーボネート、メタクリロイロキシメチルエチレンカーボネート、フェニレンジ（メチルカーボネート）のような二重結合を有する不飽和カーボネート化合物

(b) マレイン酸、無水マレイン酸、N-エチルマレミド、フタル酸、無水フタル酸、スルホレン、ジビニルスルホンのような不飽和化合物

【0029】(c) イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、イソシアヌル酸トリ（メトキシカルボニルエチル）、イソシアヌル酸トリ（エトキシカルボニルエチル）、イソシアヌル酸トリアルキル（アルキル基：メチル、エチル、プロピル）、イソシアヌル酸トリ（トリメトキシシリルプロピル）、イソシアヌル酸トリ（ヒドロキシエチル）、イソシアヌル酸トリ（グリシジル）、イソシアヌル酸トリ（アクリロイロキシエチル）、イソシアヌル酸トリ（メタクリロイロキシエチル）、イソシアヌル酸トリビニル、イソシアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリフェニルのようなイソシアヌル酸エステル類

【0030】これらの中でも、ジビニルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、無水フタル酸、フェニレンジ（メチルカーボネート）、ジビニルスルホン、イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、イソシアヌル酸トリ（アクリロイロキシエチル）が好ましい。

【0031】これらの添加剤は、非水電解液中に、非水溶媒95～99.99重量%、添加剤0.01～5重量%の割合になるよう添加混合されることが望ましい。この範囲内にあると、漏れ電流値を減少させる効果が表われ、電池の高温保存特性や充放電サイクルを向上させることができる。

【0032】電解質としてのリチウム塩は前記の添加剤を含む非水溶媒中に溶解され、0.1～3（モル/リットル）、好ましくは0.5～2（モル/リットル）の濃度範囲に調製され、使用される。非水電解液には、必要に応じて、安定剤等の添加物を適宜加えることができる。

【0033】これまでに説明した非水電解液は、リチウム塩を非水溶媒に溶解した溶液状態で使用することがリチウムイオン伝導度を高くする上で望ましく、その溶液を多孔性不溶性高分子に含浸した状態で使用しても、あるいはその電解液で高分子物質を膨潤させたゲル高分子電解質の状態で使用しても、さらにはアルミナ、シリカなどの無機担持体に含浸した状態で使用してもよい。

【0034】二 次 電 池

本発明に係わる二次電池は、負極活物質としてリチウムイオンのドーブ、脱ドーブが可能な炭素材料を含む負極と、正極と、前述の非水電解液とから構成されている。

【0035】負極活物質としては、リチウムイオンのドーブ、脱ドーブが可能な炭素材料が使用され、その中で望ましい炭素材料としては、大別して黒鉛質炭素材料と非晶質炭素材料とに分類される。黒鉛質炭素材料は、その(002)面の面間隔が0.34nm以下の結晶性の高い炭素からなる材料であり、非晶質炭素材料は、(002)面の面間隔が0.34nmを超える材料である。特に、黒鉛質炭素材料を使用した場合には漏れ電流を減少させる効果が高く、具体的には、天然黒鉛、メソフェーズカーボンファイバー、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、その他種々の炭素を含む基質を2000℃以上で焼成したもの、熱分解黒鉛などが挙げられる。

【0036】また正極を構成する正極活物質としては、リチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、例えば LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、あるいは遷移金属酸化物や硫化物、例えば MoS_2 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 MnO_2 、あるいは導電性高分子、例えばポリアニリンジスルフィド化合物を用いることができる。特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。

【0037】このような材料を用いた非水電解液二次電池は、円筒型、コイン型、シート型、あるいは角型等の形状に成形して使用することができる。代表例として円筒型非水電解液二次電池を説明する。図1にその構造を示すように、この電池は、負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活物質を塗布してなる正極2とを、非水電解液が注入されたセパレータ3を介して巻回し、この巻回体の上下に絶縁板4を載置した状態で電池缶5に収納したものである。電池缶5には、電池蓋7が封口ガasket6を介してかしめることにより取り付けられ、それぞれ負極リード11および正極リード12を介して負極1あるいは正極2と電氣的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能している。

【0038】図1では、セパレータ3として多孔性の膜を使用しているが、電解質として、非水電解液で高分子物質を膨潤させたゲル高分子電解質の場合や、非水電解液をアルミナ、シリカなどの無機担持体へ含浸させたもの場合は、必ずしもセパレータは必要でない。

【0039】この電池では、正極リード12は、電流遮断用薄板8を介して電池蓋7との電氣的接続が図られている。電池内部の圧力が上昇すると、電流遮断用薄板8が押し上げられて変形し、正極リード12が上記薄板8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断されるようになっている。

【0040】図2は、コイン型非水電解液二次電池の例である。この電池では、円盤状負極13、円盤状正極1

4、非水電解液を含むセパレータ15、アルミニウムまたはステンレスの板17、およびバネ20が、負極13、セパレータ15、正極14、アルミニウムまたはステンレスの板17、バネ20の順序で積層されている。各部品は、この積層状態で電池缶16に収納され、電池缶蓋19がガasket18を介してかしめることにより取り付けられている。負極13、セパレータ15、正極14としては、前記と同様のものが使用される。また電池缶16、電池缶蓋19、バネ20は、電解液で腐食されにくいステンレスなどの材質のものが使用される。

【0041】

【実施例】次に実施例を通して本発明を具体的に説明するが、本発明はそれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0042】まず、天然黒鉛電極および LiCoO_2 電極を作製し、それを用いて Li -天然黒鉛電池および LiCoO_2 -天然黒鉛電池を作製し、それぞれの電池に付いて漏れ電流値および高温保存特性を測定した。

【0043】＜天然黒鉛電極の作製＞黒鉛質炭素材料として、天然黒鉛（中越黒鉛社製品、LF-18A）を準備し、この天然黒鉛粉末87重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF)13重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、天然黒鉛合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを厚さ18 μm の帯状銅箔製の集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形し、これを直径14mmの円盤状に打ち抜いて、コイン状の天然黒鉛電極を得た。この天然黒鉛電極合剤の厚さは110 μm 、重量は20mg/ ϕ 14mmであった。

【0044】＜ LiCoO_2 電極の作製＞ LiCoO_2 （本荘FMCエナジーシステムズ社製品、HLC-21）90重量部、導電材としての黒鉛6重量部、アセチレンブラック1重量部、および結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、 LiCoO_2 合剤スラリーを調製した。この LiCoO_2 合剤スラリーを厚さ20 μm のアルミ箔に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形し、これを直径13mmの円盤状に打ち抜いて、 LiCoO_2 電極を作製した。 LiCoO_2 合剤の厚さは90 μm 、重量は35mg/ ϕ 13mmであった。

【0045】＜ Li -天然黒鉛電池の作製＞図2に示したコイン型電池を作製した。すなわち、直径14mmの天然黒鉛電極14、直径16mmで厚さ0.3mmの金属リチウム箔13、および厚さ25 μm 、直径19mmの微多孔性ポリプロピレンフィルム製のセパレータ15を、ステンレス製の2032サイズの電池缶16に、金属リチウム箔13、セパレータ15、天然黒鉛電極14の順序に積層した。

【0046】その後、セパレータ15に非水電解液0.05mlを注入し、さらに厚さ1.5mm、直径15.

5 mmのステンレス製の板 17、およびバネ 20を電池缶 16に収納した。最後にポリプロピレン製のガスケット 18を介して、電池缶蓋 19をかしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径 20 mm、高さ 3.2 mmのコイン型 $\text{Li}-\text{天然黒鉛電池}$ を作製した。

【0047】 LiCoO_2 -天然黒鉛電池の作製>直径 13 mmの LiCoO_2 電極 14、直径 14 mmの天然黒鉛電極 13、および厚さ $25 \mu\text{m}$ 、直径 16 mmの微多孔性ポリプロピレンフィルム製のセパレータ 15を、ステンレス製の 2032 サイズの電池缶 16に、天然黒鉛電極 13、セパレータ 15、 LiCoO_2 電極 14の順序に積層した。

【0048】その後、セパレータ 15に非水電解液 0.03 ml を注入し、さらに厚さ 1.2 mm、直径 16 mmのアルミニウム製の板 17、およびバネ 20を電池缶 16に収納した。最後にポリプロピレン製のガスケット 18を介して、電池缶蓋 19をかしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径 20 mm、高さ 3.2 mmのコイン型 LiCoO_2 -天然黒鉛電池を作製した。

【0049】<漏れ電流値の測定> $\text{Li}-\text{天然黒鉛電池}$ の漏れ電流値測定に先立ち、次に記す条件でエージングを行った。エージング条件は、約 $0.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で 0 Vまで放電した後 0 Vに保持して全放電時間を 10 時間とし、その後約 $0.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で 1.2 Vまで充電してから 1.2 Vに保持して全充電時間を 10 時間とする。次に、約 $1.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で 0 Vまで放電した後 0 Vに保持して全放電時間を 5 時間とし、その後約 $1.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で 1.2 Vまで充電してから 1.2 Vに保持して全充電時間を 5 時間とする充放電操作を 1 サイクルとして、この操作のみ 2 サイクル行った。

【0050】次に、この電池を 60°C に昇温し、 0.2 mA 定電流、 0.01 V 定電圧の条件で全 25 時間放電を続け、この時電池に流れた電流値を測定し、放電時間に対する電流値の変化を追跡した。25 時間後の電流値を漏れ電流値計算のために測定した。

【0051】<高温保存テスト> $\text{Li}-\text{天然黒鉛電池}$ の場合には、まず前記と同様の条件でエージングを行い、その後、後半部分の 3 サイクル目として 2 mA 定電流、 0.01 V 定電圧の条件で全 10 時間の放電を行なった。次いで、この電池を 60°C の恒温槽に 14 日間保存した後、 2 mA 定電流、 1.2 V 定電圧の条件で全 5 時間の充電を行なった。この時、高温保存前 3 サイクル目の放電容量に対する保存後の充電容量の比率を容量残存率 (%)として求めた。この容量残存率に基づいて高温保存特性の評価を行った。

【0052】 LiCoO_2 -天然黒鉛電池の場合には、まず次の条件でエージングを行った。すなわち、 0.5 mA の定電流、 4.2 V の定電圧の条件で、 4.2 V での電流値が 0.05 mA になるまで充電し、その後 1 m

Aの定電流、 3.0 V の定電圧の条件で、 3.0 V での電流値が 0.05 mA になるまで放電した。次いで、 1 mA の定電流、 3.85 V の定電圧の条件で、 3.85 V での電流値が 0.05 mA になるまで充電を行った。

【0053】次いで、 60°C の恒温槽に 1 日間保存し、その後、 1 mA の定電流、 3.0 V の定電圧の条件で、 3.0 V での電流値が 0.05 mA になるまで放電を行った。この時の、高温保存前 3.85 V までの充電容量に対する、保存後の放電容量の比率を容量残存率 (%)として求めた。

【0054】(実施例 1) LiPF_6 を 15.2 g (100 mmol)を、エチレンカーボネート (EC、 39.8 重量%)、ジメチルカーボネート (DMC、 59.7 重量%)およびジビニルエチレンカーボネート (DVEC、 0.5 重量%)の混合溶媒に溶解させて、 25°C で 100 ml とし、 LiPF_6 濃度 $1 (\text{mol}/\text{l})$ の非水電解液を調製した。

【0055】この非水電解液について漏れ電流値を測定した。図 3 からわかるように、 $\text{Li}-\text{天然黒鉛電池}$ に流れた電流、すなわち漏れ電流は $15 \sim 25$ 時間でほぼ一定になり、25 時間後の漏れ電流値は、天然黒鉛 1 mg 当たり $0.22 \mu\text{A}$ であった。また、 $\text{Li}-\text{天然黒鉛電池}$ の高温保存特性を調べ、容量残存率 (%)を表 1 に記載した。

【0056】(実施例 2) 実施例 1 において、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC) およびジビニルエチレンカーボネート (DVEC) の混合割合を変えた以外は実施例 1 と同様に操作して漏れ電流値を測定した。また、この非水電解液を LiCoO_2 -天然黒鉛電池に適用し、容量残存率 (%)を測定して表 1 に併せて記した。

【0057】(実施例 3~10) 実施例 1 において、ジビニルエチレンカーボネートの代わりにビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、無水フタル酸、フェニレンジ (メチルカーボネート)、イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、イソシアヌル酸トリ (アクリロイロキシエチル) およびジビニルスルホンをそれぞれ用いた以外は実施例 1 と同様にを行った。漏れ電流値を測定した結果を表 1 に記した。

【0058】(比較例 1) 非水電解液として、エチレンカーボネート (EC、 40 重量%)とジメチルカーボネート (DMC、 60 重量%)の混合溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様にを行い、漏れ電流値を測定し、表 1 に併せて記載した。さらに、 $\text{Li}-\text{天然黒鉛電池}$ および LiCoO_2 -天然黒鉛電池の容量残存率 (%)についても測定し、表 1 に記した。

【0059】

【表 1】

	添加剤の種類	溶媒組成 (重量%) EC : DMC : 添加剤	漏れ電流値 ($\mu\text{A}/\text{mg}$)	容量残存率 (%)	
				電池 A *	電池 B **
実施例 1	ジビニエチレンカーボネート	39.8 59.7 0.5	0.22	90	—
実施例 2	同上	39.2 58.8 2.0	—	—	88
実施例 3	ビニエチレンカーボネート	39.8 59.7 0.5	0.24	—	—
実施例 4	無水マレイン酸	39.8 59.7 0.5	0.22	—	—
実施例 5	無水フタル酸	39.8 59.7 0.5	0.25	—	—
実施例 6	フェニレンジ (メチルカーボネート)	39.8 59.7 0.5	0.24	—	—
実施例 7	イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	39.9 59.9 0.2	0.22	—	87
実施例 8	イソシアヌル酸トリ (アクリロイロキシエチル)	39.8 59.7 0.5	0.23	—	—
実施例 9	同上	39.2 58.8 2.0	—	—	86
実施例 10	ジビニスルホン	39.2 58.8 2.0	0.20	—	90
比較例 1	なし	40 60 0	0.27	76	84

* 電池 A : Li-天然黒鉛電池
 ** 電池 B : LiCoO₂-天然黒鉛電池

【0060】実施例 1～10 および比較例 1 の結果から、漏れ電流値が小さくなるほど、高温保存試験での容量残存率も高く、電池寿命が向上することがわかった。

【0061】

【発明の効果】本発明の非水電解液は、漏れ電流値を天然黒鉛 1mg あたり 0.25 μA 以下としたので、電極上での非水溶媒の電気分解反応を最小限に抑制することができ、安定した非水電解液になっている。さらに、そのような非水電解液を使用した二次電池は、高温保存特性が向上しており、充放電サイクル特性の改良および電池寿命の延長に寄与するものと思われる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係わる非水電解液を適用した円筒型二次電池の断面図である。

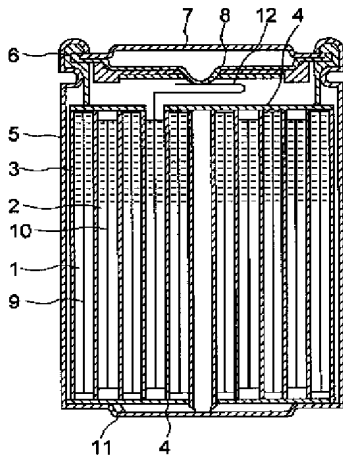
【図 2】 本発明に係わる非水電解液を適用したコイン型二次電池の断面図である。

【図 3】 放電時間 (hr) に対する電池に流れた漏れ電流値 (μA) の変化を示すチャートである。

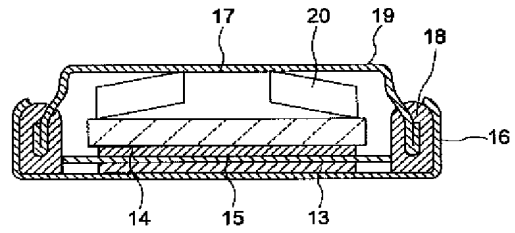
【符号の説明】

- 1、13・・・・・・負極
- 2、14・・・・・・正極
- 3、15・・・・・・セパレータ
- 5、16・・・・・・電池缶
- 7、19・・・・・・電池蓋
- 9・・・・・・負極集電体
- 10・・・・・・正極集電体

【図1】



【図2】



【図3】

